

ROOM-TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP9012860 (A)

Also published as:

Publication date: 1997-01-14

 JP3145011 (B2)

Inventor(s): WATABE TAKASHI; YAMAMOTO HIROTSUGU; DOI TAKAO +

Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD +

Classification:

- International: C08K5/09; C08K5/17; C08L101/10; C08L71/00; C08L71/02;
C08K5/00; C08L101/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08K5/09;
C08K5/17; C08L101/10; C08L71/02

- European:

Application number: JP19950164188 19950629

Priority number(s): JP19950164188 19950629

Abstract of JP 9012860 (A)

PURPOSE: To obtain a room-temp.-curable compsn. which exhibits a sufficient depth cure rate and is free from troubles, such as the viscosity increase of the main component, even during long storage by compounding a specific org. polymer with a cure catalyst, an org. amine compd., and a filler.

CONSTITUTION: This compsn. is prepd. by mixing and kneading 100 pts.wt. org. polymer which is derived from a hydroxylated polyoxyalkylene polymer obtd. by polymerizing an alkylene oxide using an initiator in the presence of a composite metal cyanide complex as the catalyst and has hydrolyzable silicon groups represented the formula (R<1> is a 1-20C monovalent hydrocarbon group, R<2> is a divalent org. group; X is a hydroxyl or hydrolyzable group; and a is 1-3) and a total content of ionic impurities of 50ppm or lower with 0.01-10 pts.wt. cure catalyst selected from among 20C or lower aliph. carboxylates of divalent tin, divalent bismuth, and divalent lead, 0.01-10 pts.wt. org. amine compd., 50-250wt.% (based on the polymer) filler, and optional plasticizers and additives.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-12860

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/02	L Q C		C 0 8 L 71/02	L Q C
C 0 8 K 5/09	K A R		C 0 8 K 5/09	K A R
5/17	K A Y		5/17	K A Y
C 0 8 L 101/10			C 0 8 L 101/10	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-164188

(22)出願日 平成7年(1995)6月29日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 山本 博嗣

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57)【要約】

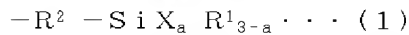
【構成】複合金属シアン化物錯体(E)を触媒として得られる水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(F)から誘導され、加水分解性ケイ素基を有し、かつイオン性不純物の総量が50ppm以下である有機重合体

(A)、硬化触媒としてビスマスカルボン酸塩(B)、有機アミン化合物(C)および充填剤(D)を必須成分とする室温硬化性組成物。

【効果】貯蔵安定性が改善され、かつ深部の硬化性が良好である。

【特許請求の範囲】

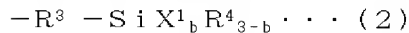
【請求項1】下記の有機重合体(A)と、2価スズのカルボン酸塩、2価ビスマスのカルボン酸塩および2価鉛のカルボン酸塩から選ばれる硬化触媒(B)と、有機アミン化合物(C)と、充填剤(D)とを含有する室温硬化性組成物。(有機重合体)複合金属シアン化物錯体(E)を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(F)から誘導され、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有し、かつイオン性不純物の総量が50ppm以下である有機重合体(A)。



式中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、 R^2 は2価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1~3の整数である。

【請求項2】有機アミン化合物(C)が、炭素数20以下のアミンである、請求項1の室温硬化性組成物。

【請求項3】有機アミン化合物(C)が、分子内にアミノ基と式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有する化合物である、請求項1または2の室温硬化性組成物。

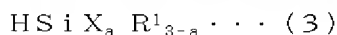


式中、 R^3 は2価の有機基、 R^4 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、 X^1 は水酸基または加水分解性基、bは1~3の整数である。

【請求項4】イオン性不純物が、複合金属シアン化物錯体(E)に起因する金属化合物および/またはアルカリ金属化合物を含むイオン性不純物である、請求項1~3のいずれかの室温硬化性組成物。

【請求項5】有機重合体(A)が、重合体(F)に含有されるイオン性不純物を、重合体(F)に本質的に不溶な塩とした後、該塩を重合体(F)より除去することにより重合体(F)に含有されるイオン性不純物を50ppm以下とした後、重合体(F)に加水分解性ケイ素基を導入して得られる有機重合体である、請求項1~4のいずれかの室温硬化性組成物。

【請求項6】有機重合体(A)が、重合体(F)の末端不飽和基導入物(G)に含有されるイオン性不純物を、末端不飽和基導入物(G)に本質的に不溶な塩とした後、該塩を末端不飽和基導入物(G)より除去することにより末端不飽和基導入物(G)に含有されるイオン性不純物を50ppm以下とした後、末端不飽和基導入物(G)と式(3)で表される水素化ケイ素化合物と反応させることにより得られる有機重合体である、請求項1~4のいずれかの室温硬化性組成物。



式中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1~3の整数である。

【請求項7】重合体(F)の水酸基価換算分子量が5000~30000である、請求項1~6のいずれかの室

温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、たとえば変成シリコン系樹脂として知られるような、末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の有機重合体の硬化反応を利用して、シーリング材、接着剤等に使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そのような末端に加水分解性ケイ素基を有する有機重合体は、たとえば特公昭45-36319、特公昭46-17553、特公昭61-18582等に提案されている。

【0004】また末端に加水分解性ケイ素基を有する有機重合体のうち、特に加水分解性ケイ素基としてアルコキシシリル基を有する有機重合体では、室温硬化性を付与するためにいわゆる硬化触媒を使用することが通常行われる。そのような硬化触媒としては、カルボン酸の金属塩等有機金属化合物、酸性または塩基性化合物等が知られており、なかでもスズのカルボン酸塩やその他の有機スズ化合物が一般的である。

【0005】末端に加水分解性ケイ素基を有する有機重合体に、種々の充填剤、可塑剤、接着性付与剤、チキソ性付与剤、硬化触媒、各種安定剤等を配合してなる室温硬化性の樹脂組成物をシーリング材や接着剤などに使用する場合、その配合の形態としていわゆる一液型と二液型と呼ばれるふたつの形態に大別される。

【0006】そのうち二液型として知られるものは主剤と硬化剤とに分かれており、使用時に使用場所においてこれら二つの成分とさらに必要に応じて着色剤などを混合し施工して硬化させるものである。この二液型における硬化剤は硬化触媒を含んでいるのが一般的であり、該硬化触媒としては、伸縮の繰返しに対して硬化物が良好な圧縮復元性を示すことから、鉛のカルボン酸塩または2価スズのカルボン酸塩および有機アミン化合物、具体的にはたとえばオクチル酸スズおよびラウリルアミンを使用する方法が提案されている(特公昭61-60867参照)。

【0007】しかし、二液型において、末端加水分解性ケイ素基を有する有機重合体として、前記の公知例に提案されている比較的短い分子量のポリエーテル化合物をジハロ化合物でつなぎあわせて高分子量化した後加水分解性ケイ素基を導入する方法により製造された、加水分解性ケイ素基を有する重合体と充填剤を主剤とした場合、オクチル酸スズとラウリルアミンを硬化触媒として使用すると、硬化速度、特に硬化体の表面から遠い部分いわゆる深部の硬化速度が不十分であり、満足できるも

のではなかった。

【0008】また、末端に加水分解性ケイ素基を有する有機重合体として特開平3-43449および特開平3-79627に記載の複合金属シアン化物錯体を触媒として製造したポリオキシアルキレン重合体から製造される加水分解性ケイ素基を含有する有機重合体を主剤とした場合、該硬化触媒を使用すると、深部の硬化性は著しく改善されるが、主剤を製造する際、厳密な水分管理（すなわち主剤中の含有水分を低下させること）を通常行わないため、長期の保存中に主剤の粘度が上昇してしまい、使用上不都合が生じる場合があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような欠点を解消しようとする下記の発明である。

【0010】下記の有機重合体（A）と、2価スズのカルボン酸塩、2価ビスマスのカルボン酸塩および2価鉛のカルボン酸塩から選ばれる硬化触媒（B）と、有機アミン化合物（C）と、充填剤（D）とを含有する室温硬化性組成物。

【0011】（有機重合体）複合金属シアン化物錯体（E）を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体（F）から誘導され、式（1）で表される加水分解性ケイ素基を有し、かつイオン性不純物の総量が50ppm以下である有機重合体（A）。

【0012】 $-R^2-SiX_aR^1_{3-a}\cdots$ （1）

【0013】式中、 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の炭化水素基、 R^2 は2価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1～3の整数である。

【0014】〔有機重合体〕有機重合体（A）は、複合金属シアン化物錯体（E）を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体（F）から誘導される。

【0015】複合金属シアン化物錯体（E）を使用することにより、従来のアルカリ金属触媒を使用するより M_w/M_n が小さく、より高分子量で、より低粘度の水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体（F）を得ることができる。

【0016】複合金属シアン化物錯体（E）としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび／またはアルコール錯体が特に好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250号公報に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル（グリム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）等が好ましく、錯体の製造時の取扱いからグリムが特に好ましい。アルコールとしてはトブタノールが好ましい。

【0017】開始剤としては2～10個の活性水素を有する化合物が好ましく、ポリヒドロキシ化合物が好まし

く、2～8個、特に2～4個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物が好ましい。具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、シュクロースおよびこれらにアルキレンオキシドを反応させて得られる目的物より低分子量のポリオールがある。これらは1種単独使用でも2種以上の併用でもよい。また、アリルアルコールのような、不飽和基含有モノヒドロキシ化合物も使用できる。

【0018】本発明の有機重合体（A）は、イオン性不純物の総量が50ppm以下である。特にイオン性不純物が、複合金属シアン化物錯体（E）に起因する金属化合物および／またはアルカリ金属化合物を含むイオン性不純物である場合に本発明は適する。イオン性不純物が30ppm以下、さらには20ppm以下であることが好ましい。

【0019】これらの金属不純物量を低減することにより、有機重合体（A）および本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性がより改善される他、硬化触媒の作用を妨げないため優れた硬化性が得られる。

【0020】その低減方法としては、下記の（I）～（III）の方法が挙げられる。特に複合金属シアン化物錯体（E）に起因する金属化合物を除去する場合に使用できる方法としては（III）がある。（I）の方法がイオン性不純物を有効に、かつ経済的に低減できるので特に好ましい。

【0021】（I）重合体に含有されるイオン性不純物を、重合体に本質的に不溶な塩とした後、該塩を重合体より除去する方法。具体的にはイオン性不純物と反応して重合体に本質的に不溶な塩を形成する化合物、水および必要に応じてノニオン系界面活性剤を添加した後、脱水することにより塩を析出させ、次に該塩を除去する方法がある。塩を形成する化合物としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ピロリン酸、酸性ピロリン酸ナトリウムなどが好ましい。析出させた塩は、濾過操作や吸着操作などにより除去できる。

【0022】（II）重合体に溶剤を添加した後、アニオン交換樹脂および／またはカチオン交換樹脂と接触させてイオン性不純物を除去する方法。

【0023】（III）pH緩衝剤および任意にアンモニアとキレート化剤で処理後、複合金属シアン化物錯体（E）に起因する金属化合物を除去する方法、脂肪族アルコールとキレート化剤を添加後、複合金属シアン化物錯体（E）に起因する金属化合物を除去する方法、酸化剤で処理後、複合金属シアン化物錯体（E）に起因する金属化合物を除去する方法。

【0024】なお、本発明でいうイオン性不純物とは、複合金属シアン化物錯体（E）に起因する、亜鉛イオ

ン、コバルトイオン、シアンイオン、塩素イオン等のカチオンおよびアニオン；有機重合体（A）を製造する工程で不純物として混入する、ナトリウムイオン、カリウムイオンのようなアルカリ金属イオン、ハロゲンイオン；有機重合体（A）を製造する工程でポリオキシアルキレンが酸化をうけて生成したカルボキシレートイオン；有機重合体（A）を製造する工程でエステル結合、カーボネート結合などを形成させるときに添加した触媒金属塩などのすべてのアニオン、カチオンを含む。

【0025】有機重合体（A）は水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体（F）の水酸基における水素原子を、式（1）に置換したものが好ましい。

【0026】本発明に使用するポリオキシアルキレン重合体（F）の1分子当たりの水酸基の数は2～10個であることが好ましい。粘度、強度と伸び等の物性のバランスから2～8個、特に2～4個であることが特に好ましい。

【0027】好ましい重合体（F）はポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールおよびポリオキシプロピレンテトラオールである。また、下記（イ）や（ニ）の方法に用いる場合、ポリオキシプロピレングリコールモノア릴エーテルなどの不飽和基末端ポリオキシアルキレンモノオールも使用できる。

【0028】ポリオキシアルキレン重合体（F）の水酸基価換算分子量は5000～30000が好ましく、8000～30000がより好ましい。

【0029】本発明の水酸基価換算分子量は末端水酸基を含有するポリオキシアルキレン重合体（F）を製造するときに使用した開始剤の官能基数と重合体のポリオキシアルキレンの水酸基当たりの分子量の積で計算した分子量のことをいう。

【0030】有機重合体（A）は式（1）で表される加水分解性ケイ素基を有する。

【0031】 $-R^2-SiX_aR^{13-a} \cdots (1)$

【0032】式中、 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の炭化水素基、 R^2 は2価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1～3の整数である。

【0033】式（1）中のRは2価の有機基である。 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の炭化水素基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0034】Xは水酸基または加水分解性基であり、加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基である。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下、特に4以下が好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキ

シ基、プロポキシ基などが例示できる。aは1～3の整数であり、2または3が好ましい。

【0035】次に有機重合体（A）の製造方法について説明する。本発明における有機重合体（A）は、下記（イ）～（ニ）に述べるような方法により水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体（F）の末端に加水分解性ケイ素基を導入できる。そのような化合物は室温で液状であり、かつ、硬化体が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤などに利用する場合、好ましい特性を備えている。

【0036】（イ）重合体（F）の末端不飽和基導入物（G）と式（3）で表される水素化ケイ素化合物を反応させる方法。

【0037】 $HSiX_aR^{13-a} \cdots (3)$

【0038】ただし、式中 R^1 、X、aは前記に同じである。

【0039】重合体（F）の末端不飽和基導入物（G）を得る方法としては、重合体（F）の末端水酸基OHをOM（Mはアルカリ金属）とした後、塩化アリル等の不飽和基含有ハロゲン化炭化水素と反応させる方法あるいは不飽和基および水酸基と反応しうる官能基を有する化合物を重合体（F）と反応させて、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法がある。さらに、重合体（F）の製造においてアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和基含有アルキレンオキシドを共重合させることにより側鎖に不飽和基を導入する方法や開始剤として末端不飽和基含有モノヒドロキシ化合物を用いることによっても得られる。

【0040】（ロ）イソシアネート基と式（1）で表される加水分解性ケイ素基を有する化合物と重合体（F）を反応させる方法。

【0041】（ハ）重合体（F）とトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式（4）で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。

【0042】 $R^{13-a}-SiX_a-R^5W \cdots (4)$

【0043】ただし、式中 R^1 、X、aは前記に同じ、 R^5 は2価の有機基、Wは水酸基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基（1級または2級）から選ばれた活性水素含有基である。

【0044】（ニ）重合体（F）の末端不飽和基導入物（G）の不飽和基と、Wがメルカプト基である式（4）で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0045】イオン性不純物の除去は上記（イ）～（ニ）の各手順において各ケイ素化合物を反応させる前、等の適当な段階で行うことが好ましく、その総量を50ppm以下とする。すなわち、下記の方法が例示で

きる。

【0046】重合体(F)に含有されるイオン性不純物を、重合体(F)に本質的に不溶な塩とした後、該塩を重合体(F)より除去することにより重合体(F)に含有されるイオン性不純物を50ppm以下とした後、重合体(F)に加水分解性ケイ素基を導入し、有機重合体(A)とする。

【0047】重合体(F)の末端不飽和基導入物(G)に含有されるイオン性不純物を、末端不飽和基導入物(G)に本質的に不溶な塩とした後、該塩を末端不飽和基導入物(G)より除去することにより末端不飽和基導入物(G)に含有されるイオン性不純物を50ppm以下とした後、末端不飽和基導入物(G)と式(2)で表される水素化ケイ素化合物と反応させ、有機重合体(A)とする。

【0048】本発明における有機重合体(A)の分子量は、原料である重合体(F)の水酸基価換算分子量に基づいて算出される。該分子量は5000~30000が好ましい。5000より低いと硬化体が硬く、かつ伸びが低いものとなり、30000を超えると硬化体の柔軟性および伸びは問題ないが、該重合体自体の粘度が著しく高くなり、実用性が低くなる。特に8000~30000が好ましい。

【0049】[スズ触媒]本発明においては2価スズのカルボン酸塩、2価ビスマスのカルボン酸塩および2価鉛のカルボン酸塩から選ばれる硬化触媒(B)と有機アミン化合物(C)を用いる。これら金属カルボン酸塩そのものにも有機重合体(A)の硬化を促進する作用があるが本発明の目的には不充分であり、有機アミン化合物(C)と併用することが必須である。

【0050】硬化触媒(B)は直鎖状または分枝状の炭素数20以下の脂肪族カルボン酸の塩であることが好ましい。炭素数20以下の脂肪族カルボン酸としては、ヘプタン酸、オクチル酸、デカン酸、ラウリン酸、ステアリン酸などがある。硬化触媒(B)は混合物であってもよい。

【0051】これら金属カルボン酸塩の使用量は有機重合体(A)100重量部に対して、0.01~10重量部、特に、0.01~3重量部が好ましい。

【0052】本発明の有機アミン化合物(C)としては、炭素数20以下のモノアミンまたは炭素数20以下のポリアミンが好ましい。また分子内にアミノ基と式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有する化合物が好ましい。

【0053】 $-R^3-SiX^1_bR^4_{3-b} \cdots (2)$

【0054】式中、 R^3 は2価の有機基、 R^4 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、 X^1 は水酸基または加水分解性基、 b は1~3の整数である。

【0055】炭素数20以下のアミンとしては、たとえ

ば、炭素数20以下の脂肪族モノ(またはポリ)アミン、炭素数20以下の脂環族モノ(またはポリ)アミン、炭素数20以下の芳香族モノ(またはポリ)アミンから選ばれることが好ましい。具体的には以下のものが例示できる。

【0056】モノアミン：メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、ラウリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、N-エチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ジフェニルアミン等。

【0057】ポリアミン：エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン等。

【0058】また分子内にアミノ基と式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有する化合物としては、アミノ基含有シランとして知られる分子内に加水分解性ケイ素基を有する有機アミン化合物、およびアミノ基含有シランとエポキシ基含有シランとして知られる分子内にエポキシ基と加水分解性ケイ素基とを有する化合物との反応物が特に好ましい。

【0059】アミノ基含有シランとして具体的には、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシランがある。

【0060】また、これらのアミノ基含有シランと反応させるエポキシ基含有シランとしては γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシランなどがある。

【0061】本発明では、有機アミン化合物(C)を、

有機重合体(A)100重量部に対し、0.01~10重量部用いることが好ましい。0.1~3重量部が特に好ましい。

【0062】本発明においては充填剤(D)を使用する。充填剤の使用量は有機重合体(A)に対して0~1000重量%、特に50~250重量%が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0063】充填剤の例：炭酸カルシウム、フェームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスパルーン、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤、石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤。

【0064】本発明においては任意に可塑剤が使用できる。可塑剤としては、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィンが単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0065】本発明の組成物は、さらに公知の種々の添加剤等を含むことができる。添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着性付与剤、水添ひまし油等のチキソ性付与剤、顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が使用できる。

【0066】

【実施例】以下に本発明を実施例(例1~6、15~20、29~34)および比較例(例7~14、21~28、35~45)により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。最初に合成例1~7により有機重合体(A)の原料である有機重合体P1~P7の製造例を示す(ただしP7は比較のための有機重合体)。なお、部は重量部を示す。

【0067】[合成例1]分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価11.2mg KOH/g、25℃での粘度7000cPのポリオキシプロピレントリオールを得た。続いてポリオキシプロピレントリオール

の水酸基に対して1.1倍当量のナトリウムメトキシドを添加してからメタノールを留去し、塩化アリルを添加して末端水酸基をアリルオキシ基に変換し不純物として金属塩を含んだ有機重合体(P1)を得た。

【0068】[合成例2]エチレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価9.3mg KOH/g、25℃での粘度が8000cPのポリオキシプロピレンジオールを得た。合成例1記載の方法で末端水酸基をアリルオキシ基に変換し不純物として金属塩を含んだ有機重合体(P2)を得た。

【0069】[合成例3]エチレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価5.6mg KOH/g、25℃での粘度が17000cPのポリオキシプロピレンジオールを得た。続いて合成例1記載の方法で末端水酸基をアリルオキシ基に変換し不純物として金属塩を含んだ有機重合体(P3)を得た。

【0070】[合成例4]分子量1000のペンタエリスリトール-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価13.2mg KOH/g、25℃での粘度が6000cPのポリオキシプロピレントetraオールを得た。合成例1記載の方法で末端水酸基をアリルオキシ基に変換し不純物として金属塩を含んだ有機重合体(P4)を得た。

【0071】[合成例5]合成例3で得たポリオキシプロピレンジオールと合成例1で得たポリオキシプロピレントリオールを重量比2対1で混合したのち、合成例1記載の方法で末端水酸基をアリルオキシ基に変換し不純物として金属塩を含んだ有機重合体(P5)を得た。

【0072】[合成例6]合成例3で得たポリオキシプロピレンジオールと合成例4で得たポリオキシプロピレントetraオールを重量比4対1で混合したのち、合成例1記載の方法で末端水酸基をアリルオキシ基に変換し不純物として金属塩を含んだ有機重合体(P6)を得た。

【0073】[合成例7]特公昭59-25808記載の方法に従い水酸基価換算分子量3000のポリオキシプロピレンジオール4モルに対し、3モルのクロロプロモメタンをアルカリ存在下に反応させたのち塩化アリルを添加して末端水酸基をアリルオキシ基に変換して金属塩を含んだ有機重合体(P7)を得た。

【0074】[例1~14]有機重合体P1~P7を精製法A~Eで精製し、その残存金属イオン量(単位：ppm)を測定した。精製後の有機重合体P1~P7の粘度(単位：cP)も併せて表1~2に示す。

【0075】続いて白金触媒を用いた公知の方法によって有機重合体末端にメチルジメトキシシリルプロピル基を導入し、有機重合体S1~S14を得た。有機重合体S1~S14の製造後粘度も表に示す。なお末端基とし

でのメチルジメトキシシリルプロピル基の含有量は有機重合体1g当たり0.11mmol～0.17mmolの範囲である。得られた有機重合体S1～S14の残存金属イオン量は、メチルジメトキシシリルプロピル基導入前と変わらなかった。

【0076】[例15～28]有機重合体(S1～S14)100部に対し、炭酸カルシウム160部、フタル酸ジオクチル60部、水添ヒマシ油5部、フェノール系酸化防止剤1部、紫外線吸収剤0.5部および光安定剤0.5部を加えて混練して主剤(M1～M14)とした。

【0077】一方、表8右欄に示した金属カルボン酸塩10部に対し、ラウリルアミン3部、フタル酸ジオクチル20部、炭酸カルシウム60部を混練して硬化剤(K1～K5)とした。

【0078】主剤の製造直後の粘度(製造後粘度)(単位:cP)および50℃で14日貯蔵した後の粘度(貯蔵後粘度)(単位:cP)を測定した。結果を表3～4に示す。

【0079】[例29～45]次に表に示した主剤(M1～M14)100部と硬化剤(K1～K5)8.5部を混練し、直径4cmの円筒形のカップ中に3cmの厚みになるように硬化性組成物を流し込み、20℃、65%湿度の雰囲気下に6時間放置した。その後にJIS

K-2530に準拠した針入度計を用い、表面から深さ方向への硬化の様子をみた。結果を表5～7に示す。針入度が大きい方が表面からの硬化が進んでいないことを表している。

【0080】(精製法ア)金属塩等を不純物として含む有機重合体1kgに対し、末端10重量%にエチレンオキシドをブロック重合させた分子量10000のポリオキシプロピレン重合体5g、水50gおよび酸性ピロリン酸ナトリウム10gを加え、90℃で1時間攪拌した。続いて90℃、減圧下で水を留去したのち、キョワード600(合成マグネシムシリケート、協和化学社製)を10gを加え、90℃で1時間減圧脱水してからヘキサン2リットルを加えて有機重合体を溶解し、濾紙を使用して不溶物を濾過して除去した。その後ヘキサンを減圧下で留去して、精製物を得た。

【0081】(精製法イ)金属塩等を不純物として含む有機重合体1kgをヘキサン3kgに溶解し、3重量%硫酸水1kgを加え、1時間攪拌したが全体が乳濁してしまった。3日間室温で放置したが全体の5分の1程度最上層にやや透明なヘキサン層が分離したため、デカンテーションでヘキサン層を分け、減圧下でヘキサンを留去して、精製物を得た。

【0082】

【表1】

例	1	2	3	4	5	6	7
原料重合体	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
精製法	ア	ア	ア	ア	ア	ア	ア
精製後粘度	6500	7500	15000	5500	12000	13000	9000
残存イオン量							
Na ⁺ 量	3	4	2	5	3	3	2
Zn ²⁺ 量	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
Co ³⁺ 量	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
Cl ⁻ 量	5	5	3	8	5	5	5
有機重合体	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
製造後粘度	8000	9000	17000	7500	13000	13500	9500

【0083】

【表2】

例	8	9	10	11	12	13	14
原料重合体 精製法	P1 イ	P2 イ	P3 イ	P4 イ	P5 イ	P6 イ	P7 イ
精製後粘度	6500	7500	15000	5500	12000	13000	9000
残存イオン量							
Na ⁺ 量	25	22	32	35	26	38	2
Zn ²⁺ 量	5	3	3	5	4	5	0
Co ³⁺ 量	2	4	3	3	4	5	0
Cl ⁻ 量	35	36	40	45	35	44	4
有機重合体 製造後粘度	S8 9000	S9 10000	S10 19000	S11 8500	S12 13000	S13 16000	S14 9500

【0084】

【表3】

例	15	16	17	18	19	20	21
有機重合体 主 剤	S1 M1	S2 M2	S3 M3	S4 M4	S5 M5	S6 M6	S8 M7
製造後粘度	15万	16万	24万	13万	17万	20万	17万
貯蔵後粘度	16万	16万	25万	13万	18万	21万	35万

【0085】

【表4】

例	22	23	24	25	26	27	28
有機重合体 主 剤	S9 M8	S10 M9	S11 M10	S12 M11	S13 M12	S7 M13	S14 M14
製造後粘度	18万	26万	15万	19万	20万	17万	17万
貯蔵後粘度	45万	55万	37万	40万	52万	18万	18万

【0086】

【表5】

例	29	30	31	32	33	34
主 剤	M1	M2	M3	M4	M5	M6
硬化剤	K1	K1	K1	K2	K3	K4
針入度	0.7	0.7	0.5	0.8	0.7	0.5

【0087】

【表6】

例	35	36	37	38	39	40
主 剤	M7	M8	M9	M10	M11	M12
硬化剤	K1	K1	K1	K2	K3	K4
針入度	0.6	0.6	0.4	0.7	0.5	0.4

【0088】

【表7】

【表 8】

例	4 1	4 2	4 3	4 4	4 5
主 剤	M 7	M 1 4	M 1	M 2	M 3
硬化剤	K 1	K 1	K 5	K 5	K 5
針入度	1. 5	1. 5	2. 5	2. 5	2. 1

【0089】

硬化剤	含有する金属カルボン酸塩
K 1	オクチル酸スズ (2 価) (日本化学産業製ニッカオクチックスズ)
K 2	オクチル酸ビスマス (2 価) (長瀬化成社コスキャット 8 3)
K 3	パーサチック酸ビスマス (2 価) (The Shepherd Chemical 社製 BISMUTH VERSALATE)
K 4	ネオデカン酸ビスマス (2 価) (The Shepherd Chemical 社製 BISMUTH NEODECANOATE)
K 5	ジブチルスズジラウレート (4 価)

【0090】

しく改善され、かつ深部の硬化性が良好である。

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は貯蔵安定性が著